

# BİYOİNORGANİK KİMYA

**Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ**

**2018**

# **Biyoinorganik Kimya**

## **1.HAFTA**



### **İÇİNDEKİLER**

1. İnorganik (Anorganik) Kimya
2. Koordinasyon Kimyası
3. Biyoinorganik Kimyaya Giriş



**İNORGANİK KİMYA:** Karbon dışındaki elementlerin ve bileşiklerin yapılarını, kimyasal ve fiziksel özelliklerini, tepkime verme eğilimlerini inceleyen bir bilim dalı olarak tanımlanabilir.

İnorganik kimya; sadece kimyanın analitik, organik ve fizikokimya gibi geleneksel alanları ile değil, aynı zamanda biyoloji, fizik ve jeoloji gibi bilim dalları ile de örtüşmektedir.

## İnorganik bileşikler;

- Genellikle karbon atomu içermezler. (CO<sub>2</sub> dışında)
- Canlı vücudunda sentezlenmeyip dışarıdan hazır olarak alınırlar.
- Sindirime uğramadan doğrudan hücre içine geçecek yapıdadırlar.
- Canlıda çoğunlukla düzenleyici roller üstlenirler.



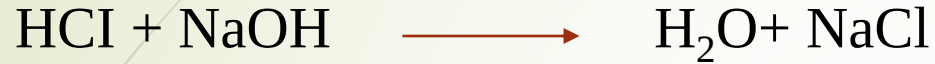
## Doğal İnorganik Bileşikler

**Su:** Su hayat için gerekli olan en önemli inorganik bileşiktir. Su kimyasal tepkimelerde rol alan çok iyi bir çözücüdür. Bu sayede sindirime büyük ölçüde yardımcı olur. Su molekülünün belirgin bir polaritesi ve hidrojen bağı oluşturmak için büyük bir eğiliminin olması nedeniyle su, hem iyonik hem de iyonik olmayan maddelere karşı çok iyi bir çözücüdür.



- Su pek çok organizmanın vücudunda taşıyıcı ortam olarak görev yapar. Maddelerin vücutta bir bölgeden diğer bölgeye taşınması suyla sağlanır. Ayrıca, su besin maddelerini kan plazması olarak taşır.
- Su, Metabolizma olaylarını hızlandırır. Enzimler ancak sulu bir ortamda çalışır.
- Su ,bitkilerde ‘fotosentez’ ana elemanı olarak bu canlılar için de çok büyük önem taşır.
- Absorbe ettiği fazla ısı ile Dünya’mızın çevresel ıslsını düzenler.

**Tuz,** Asitlerle bazlar karıştığında asitin H<sup>+</sup> iyonu ile bazın OH<sup>-</sup> iyonu birleşir. Bu birleşim sırasında bir molekül su açığa çıkar ve tuz meydana gelir.



**Kaya tuzu;** sodyum klorürün mineral formudur. Binlerce yılda oluşmuş tuz kayalarından elde edilir

- İçeriğinde 84 tane mineral vardır ve insan vücuduna alınması gereklidir
- Doğal **kaya tuzu**'nun anti-ödem özelliklerinin olduğunu bilinmektedir.
- Kaya tuzunun radyasyon emici özelliğe sahiptir.
- Astım,bronşit gibi rahatsızlıklarda kaya tuzu mağaraları olumlu etkilere sahiptir.



**Mineraller:** Doğal şekilde oluşan ve belirli bir kristal öz yapıları olan inorganik kristalleşmiş katılardır.

Doğal olarak yer katmanlarında bulunan, canlıların üretmediği artı değerli metaller ve eksi değerli anyonların oluşturduğu metal üretmek için hammadde olarak kullanılan kimyasal bileşikler olarakta tanımlanır. Örneğin; zeolit, **ametist** , kireç taşı, mermer, granit v.b maddeler minerallerden oluşur.





Azurit, formülü  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  olan önemli bir bakır mineralidir.



Kuvarsın en saf hali olan bir kayaç kristalidir.  $\text{SiO}_2$  ile sembolize edilir



**Pirit**, formülü  $\text{FeS}_2$  olan, kübik sistemde billurlaşan demir sülfür



**Akik**, kalsedon kuvarsının bir türü olan yarı saydam mineral. Ana bileşeni  $\text{SiO}_2$  dir.

## İnsan vücudunda bulunan minerallerin bazı özellikleri;



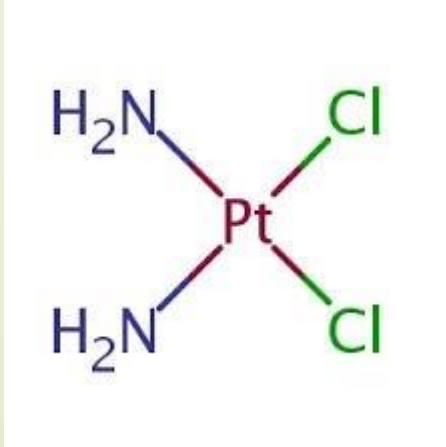
- Sindirilmeden direk olarak kana alınırlar.
- Enzimlerin yapısına katılırlar.
- Vitaminlerle birlikte düzenleştirici olarak görev yaparlar.
- Mineraller hücrede protein,karbonhidrat,yağ gibi,organik maddelere bağlı olarak bulundukları gibi hücrede tuz halinde de bulunabilirler.
- Minareller, vitamin-hormon-enzim v.b. moleküllerin yapısına katılırlar.
- Mineraller kanın kanın osmotik basıncının ayarlanmasında, kas kasılmasında, kanın pıhtılaşmasında ve sinirlere uyarının iletilmesinde önemli role sahiptir.

## İnsan vücudu için gerekli minerallerin vücuda nasıl alındığı ve görevleri;

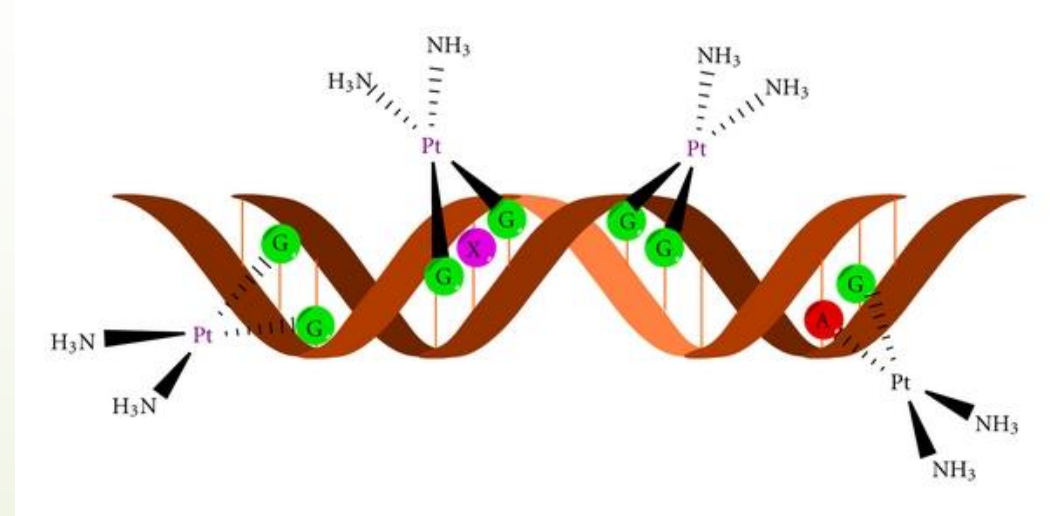
| Mineral   | Bulunduğu besin maddeleri                                                                     | Görevleri                                                                                                   |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Demir     | Kırmızı et, tahıl, yumurta sarısı, yeşil yapraklı sebzeler, kabuklu yemişler                  | Bağışıklık sistemini güçlendirir, kanda oksijeni taşıyan hücrelerin üretilmesine yardımcı olur.             |
| Fosfor    | Proteince zengin besin maddeleri                                                              | Kas ve kemik gelişimini sağlar, hücrede enerji üretimine katılır.                                           |
| Çinko     | Et, deniz ürünleri, baklagiller, yumurta sarısı, süt ve süt ürünleri                          | Büyüme ve gelişmeye yardımcıdır. Bağışıklık sistemini güçlendirir.                                          |
| İyot      | Deniz ürünleri, yeşil yapraklı sebzeler                                                       | Beyin ve sinir sisteminin düzenli çalışmasına yardımcı olur. Büyüme ve gelişmede rol oynar.                 |
| Potasyum  | Özellikle meyve ve sebzeler (muz, kabak, incir, avokado, patates)                             | Vücuttaki su ve mineral dengesinin korunmasına yardımcı olur. Sinir sisteminin sağlığı açısından önemlidir. |
| Sodyum    | İyotlu tuz, kırmızı et ve et ürünleri, balık, ekmek, maden suyu                               | Vücutta su dengesinin korunmasında, sinir sisteminin sağlığının korunmasında yardımcıdır.                   |
| Kalsiyum  | Süt ve süt ürünleri, brokoli, lahana, koyu yeşil yapraklı sebzeler, badem, ceviz              | Kemik oluşumu ve diş sağlığı açısından önemlidir. Kanın pıhtılaşmasına yardımcı olur.                       |
| Magnezyum | Badem, fıstık, fındık, ceviz, soya fasulyesi, tam tahıllı ekmek, koyu yeşil yapraklı sebzeler | Sinir sisteminin sağlığı, vücut sıcaklığının dengede tutulması, kemik ve diş sağlığı açısından önemlidir.   |
| Klor      | Su ve sofrata tuzu                                                                            | Vücuttaki su dengesini sağlamak ve kilo kaybını önlemek açısından önemlidir.                                |

## Biyoaktivite gösteren inorganik temelli bileşikler;

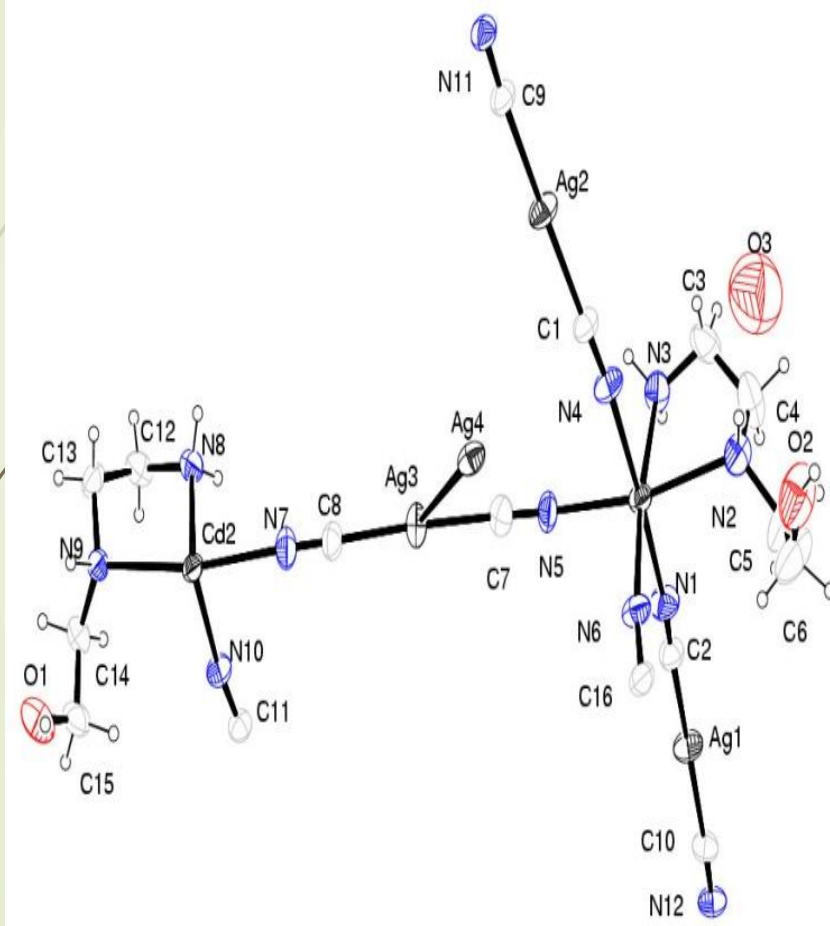
Hücre büyümesi olarak ifade edilen proliferasyon sonsuz büyüme özelliği gösteren kanser hücre hatlarında ciddi bir sorundur. Bu durum kanserli hücreyi normal hücreden ayıran en temel özelliklerden biridir. Hücre büyümesinin inhibe edilmesi (antiproliferatif etkisi) kanser çalışmalarına konu olan organik, anorganik maddelerin etkinliklerinin belirlenmesinde kullanılır. **Cis-platin**; kanser tedavisinde kullanılan inorganik temelli bir bileşiktir. Yapısındaki Cl lar ile DNA omurgasına bağlanarak, hücrelerin kontuolsüz çoğalmaları durdurur.



Cis-platin



## Biyoaktivite gösteren inorganik temelli bileşikler;



Bu bileşikte cis-platinde olduğu gibi kanser hücre hatlarındaki kontrolsüz hücre büyümesini durdurucu etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir.

Bu bileşiğin aynı zamanda insan vücudunda hastalık yapan bakteriler üzerinde etkili olduğu, Anti fungal çalışmalarda da kayda değer sonuçları yapılan çalışmalar sonucu ortaya konmuştur.

[Cd<sub>2</sub>(hydeten)<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>8</sub>].H<sub>2</sub>O kompleks bileşiği

## 2. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Bir merkezi atomun (M), ligant (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe **koordinasyon bileşiği** veya **kompleks** adı verilir.

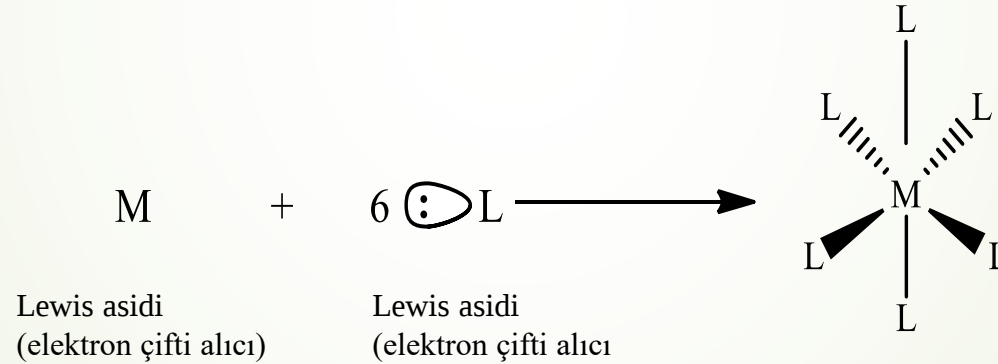
Merkezi atom, ligantlar ve koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilir. Merkezi atom genellikle pozitif yüklü geçiş elementidir. Ligantlar ise anyonik veya molekülerdir ve üzerlerinde bir veya daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulunur.

**Tablo 25-1** Geçiş Metallerinin *d*-Elektronlarının Sayısı ve Yaygın Yükseltgenme Basamakları

|                       |                                   |                                   |                                                                      |                                                                       |                                              |                                                          |                                                 |                                                  |                          |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------|
| <b>Sc</b><br>+3 $d^0$ | <b>Ti</b><br>+3 $d^1$<br>+4 $d^0$ | <b>V</b><br>+3 $d^2$<br>+5 $d^0$  | <b>Cr</b><br>0 $d^6$<br>+2 $d^4$<br>+3 $d^3$<br>+4 $d^2$<br>+6 $d^0$ | <b>Mn</b><br>+1 $d^6$<br>+2 $d^5$<br>+3 $d^4$<br>+5 $d^2$<br>+7 $d^0$ | <b>Fe</b><br>0 $d^8$<br>+2 $d^6$<br>+3 $d^5$ | <b>Co</b><br>0 $d^9$<br>+1 $d^8$<br>+2 $d^7$<br>+3 $d^6$ | <b>Ni</b><br>0 $d^{10}$<br>+2 $d^8$             | <b>Cu</b><br>+1 $d^{10}$<br>+2 $d^9$             | <b>Zn</b><br>+2 $d^{10}$ |
| <b>Y</b><br>+3 $d^0$  | <b>Zr</b><br>+4 $d^0$             | <b>Nb</b><br>+3 $d^2$<br>+5 $d^0$ | <b>Mo</b><br>0 $d^6$<br>+2 $d^4$<br>+4 $d^2$<br>+6 $d^0$             | <b>Tc</b><br>+1 $d^6$<br>+3 $d^4$<br>+5 $d^2$<br>+7 $d^0$             | <b>Ru</b><br>0 $d^8$<br>+2 $d^6$<br>+3 $d^5$ | <b>Rh</b><br>0 $d^9$<br>+1 $d^8$<br>+2 $d^7$<br>+3 $d^6$ | <b>Pd</b><br>0 $d^{10}$<br>+2 $d^8$<br>+4 $d^6$ | <b>Ag</b><br>+1 $d^{10}$                         | <b>Cd</b><br>+2 $d^{10}$ |
| <b>La</b><br>+3 $d^0$ | <b>Hf</b><br>+4 $d^0$             | <b>Ta</b><br>+3 $d^2$<br>+5 $d^0$ | <b>W</b><br>0 $d^6$<br>+2 $d^4$<br>+4 $d^2$<br>+6 $d^0$              | <b>Re</b><br>+1 $d^6$<br>+2 $d^5$<br>+3 $d^4$<br>+5 $d^2$<br>+7 $d^0$ | <b>Os</b><br>0 $d^8$<br>+2 $d^6$<br>+3 $d^5$ | <b>Ir</b><br>0 $d^9$<br>+1 $d^8$<br>+2 $d^7$<br>+3 $d^6$ | <b>Pt</b><br>0 $d^{10}$<br>+2 $d^8$<br>+4 $d^6$ | <b>Au</b><br>+1 $d^{10}$<br>+2 $d^9$<br>+3 $d^8$ | <b>Hg</b><br>+2 $d^{10}$ |

## KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Koordinasyon bileşiği oluşumu reaksiyonu, ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcısı, ligantların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınır, bir Lewis asit-baz reaksiyonu olarak düşünülebilir.



Ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligant tarafından sağlandığı için M-L bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir.

## Yaygın olarak kullanılan ligantlar ve donör atomları

<sup>a</sup> Ligand ikinci bir metal merkezine bağlanırken azot donör atom görevi görebilir fakat bunun gerçekleşmesi için karbonun birinci metal merkezine bağlı olması gerekmektedir.

<sup>b</sup> Nitrito ligandında oksijen donör atom olarak davranır.

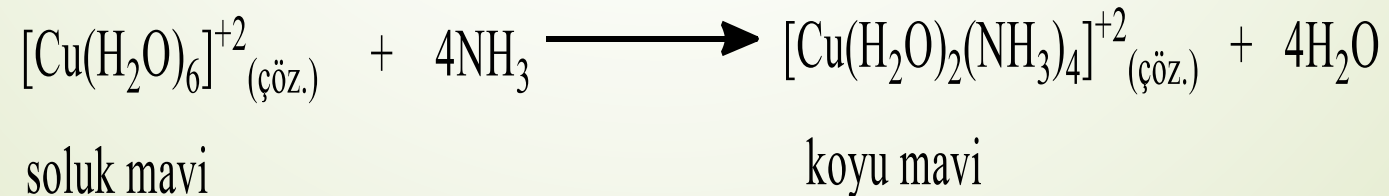
**Tablo 25-4** Tipik Basit Ligandlar ile Bunların Donör Atomları (Renklendirilmiş)

| Molekül                                  | İsim            | Ligand İsmi    | İyon                                                                                     | İsim      | Ligand İsmi         |
|------------------------------------------|-----------------|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------|
| $\text{:NH}_3$                           | amonyak         | amin           | $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^-$                                                     | klorür    | kloro               |
| $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}_2$      | su              | akua           | $\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^-$                                                      | florür    | floro               |
| $\text{:C}\equiv\text{O:}$               | karbon monoksit | karbonil       | $\text{:C}\equiv\text{N:}^-$                                                             | siyanür   | siyano <sup>a</sup> |
| $\text{:PH}_3$                           | fosfin          | fosfin         | $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}^-$                                                      | hidroksit | hidrokso            |
| $\text{:}\dot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$ | azot oksit      | nitrosil oksit | $\text{:}\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\text{:}^-$<br>$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$ | nitrit    | nitro <sup>b</sup>  |

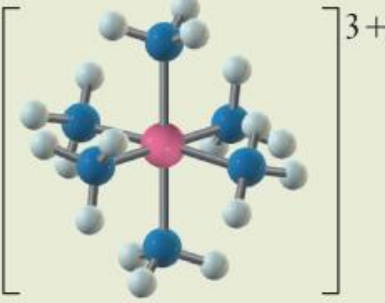
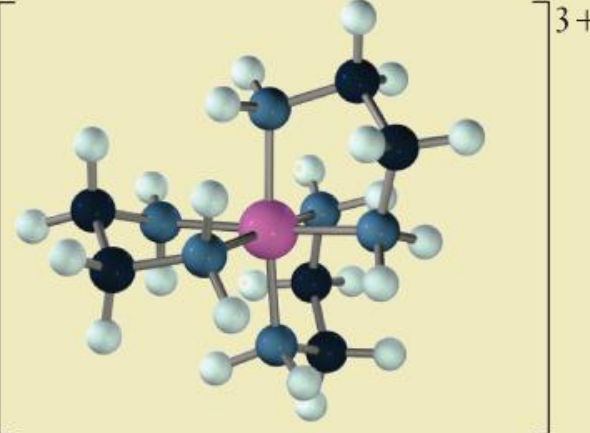
## KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Koordinasyon bileşikleri, özelliklerini hem kristal fazda ve hem de çözeltide koruyan bileşiklerdir. Çözeltilerine kompleks iyon ile tamamlayıcı iyonu verirler.

Çözelti fazındaki metal iyonlarının özellikle birçok kararlı kompleks veren geçiş metalleri iyonlarının kimyası, aslında komplekslerin kimyasıdır. Çünkü, çözeltide serbest metal iyonları, çözücü molekülleri veya diğer ligantlarla koordine edilir ve kompleks iyonu şeklinde bulunur.

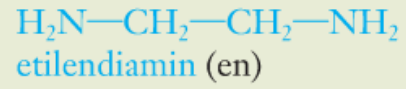


**Tablo 25-5** Bazı Ligandlar ve Koordinasyon Küreleri (Kompleksleri)

| Ligand(lar)                                                                                                                                                                  | Sınıfı     | Koordinasyon Küresi                                                                                                                                            | Metalin Koordinasyon Sayısı | Metalin Oksidasyon Basamağı |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\text{NH}_3$ amin                                                                                                                                                           | tek dişli  | <br>$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$<br>hekzaaminkobalt(III)               | 6                           | +3                          |
| $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$<br>(veya  )<br>etilendiamin (en) | çift dişli | <br>$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$<br>tris(etilendiamin)kobalt(III) iyonu | 6                           | +3                          |

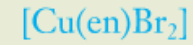
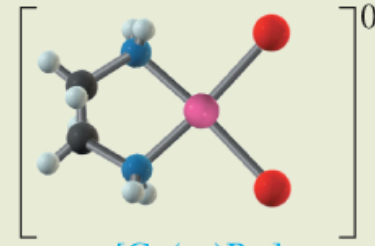


*βρομο*



tek dişli

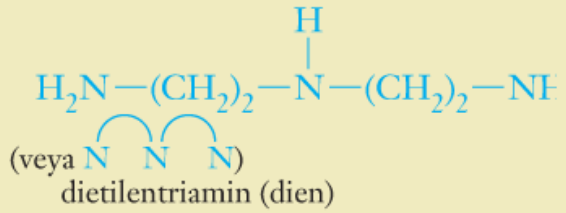
çift dişli



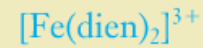
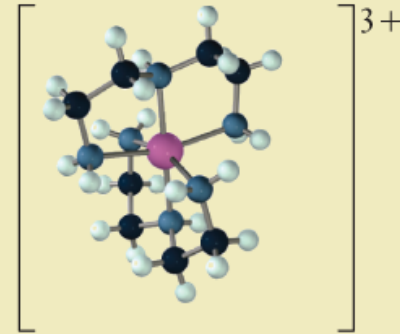
dibromoetilendiaminbakır(II)

4

+2



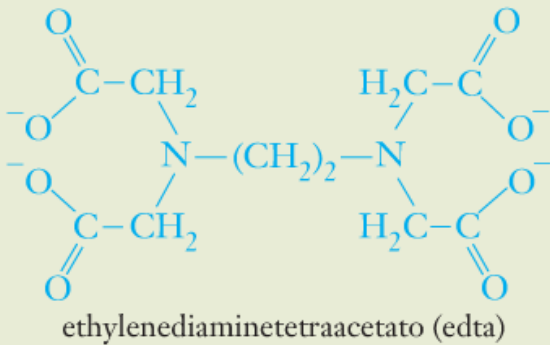
üç dişli



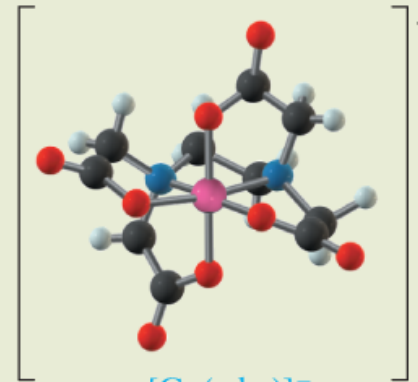
bis(dietilentriamin)demir(III) iyon

6

+3



altı dişli



etilendiamintetraasetatkobaltat(III) iyonu

6

+3



Koordinasyon bileşiklerinde renk metal ve liganda bağlıdır.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  iyonu mordur.

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  iyonu yeşildir.

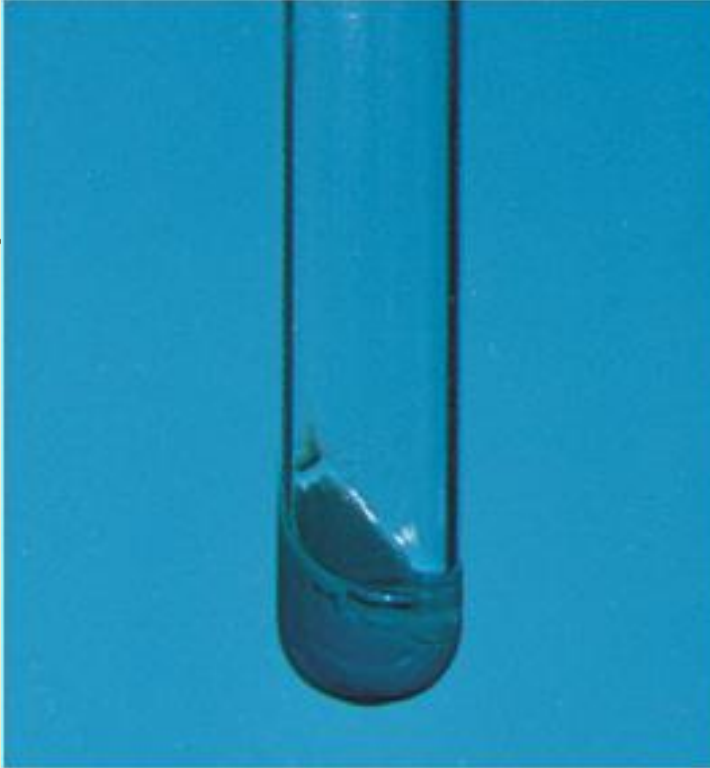
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  iyonu açık mavidir ve

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  iyonu koyu mavidir.

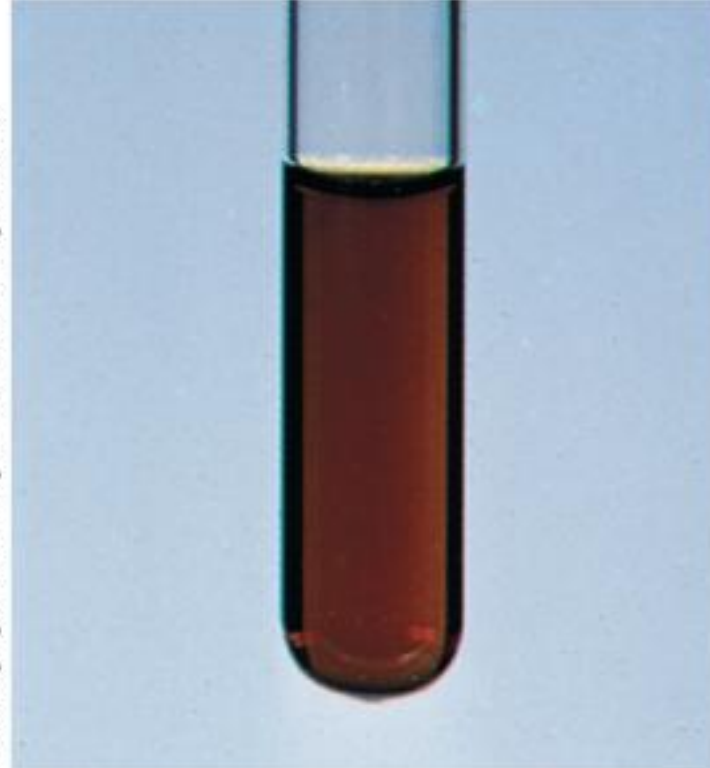


$\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının bulunduğu açık mavi çözeltiye (beherin alt kısmında) yavaşça dikkatli bir şekilde  $\text{NH}_3$ 'ün sulu çözeltisi ilave edilirse önce gri-beyaz  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  çökeleği oluşur (beherin orta kısmında) ve daha sonra çözünerek koyu mavi tetramin kompleksine dönüşür,  $([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$  (beherin üst kısımda).

Mavi renkli  $\text{Co}(\text{OH})_2$  bileşiği aşırı  $\text{NH}_3$  ile çözüldüğünde sarı portakal renkli  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  iyonunu oluşturur.



© Cengage Learning/James W. Morgenthaler



**3. Biyoinorganik kimya,** kimya disiplinlerinin arasında bir araştırma dalıdır. Biyoinorganik kimyanın amacı, klasik inorganik elementlerinin ve metallerin canlı mekanizmasında ki fonksiyonlarının aydınlatılmasıdır, yani biyokimyanın temel unsurlarını oluşturan ve anorganik elementleri içeren pek çok molekül ve makromolekülün yapı ve fonksiyonlarının incelenmesi ve ortaya çıkarılmasını amaçlayan bir bilim dalıdır.

Biyoinorganik Kimya en genel anlamda: inorganik kimya ve biyolojinin girişim yaptığı alanda yer alan bir bilim dalıdır.

## **Biyoinorganik kimya**

- Biyoinorganik maddeler (Metalobiyomoleküller) metal iyonu içeren doğal ürünlerdir.
- Canlı mekanizmasında genellikle metaller proteinlerin (metaloenzimlerin) aktif merkezlerinde yer almaktadır.
- Enzimlerin gerekli fonksiyonlarını ve görevlerini yerine getirebilmesi için bu metallerin varlığı zorunludur.
- Metaloproteinleri çok büyük ligantlar ile metal kompleksler oluştururlar.
- Biyokimyada Ligant, reseptörlere bağlanan hücre dışında bir bileşik.